

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. September 2005 (29.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/090428 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/10,
18/42, 18/76, C09J 175/06

(74) Gemeinsamer Vertreter: DEGUSSA AG; Intellectual
Property Management, Patente + Marken, Bau 1042 - PB
15, 45764 Marl (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/053670

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Dezember 2004 (22.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102004008692.3 20. Februar 2004 (20.02.2004) DE
102004028488.1 11. Juni 2004 (11.06.2004) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): DEGUSSA AG [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474
Düsseldorf (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRAND, Thorsten
[DE/DE]; Hohenzollernstrasse 57, 45659 Recklinghausen
(DE). BRENNER, Gabriele [DE/DE]; Gutenbergstrasse
6, 48249 Dülmen (DE). FRANZMANN, Giselher
[DE/DE]; Markerbenhöhe 22, 58453 Witten (DE). ZAGE-
FKA, Hans-Dieter [DE/DE]; Im Dahläckern 11, 45721
Haltern am See (DE).

(54) Title: MOISTURE-HARDENING HOT-MELT ADHESIVES, METHOD FOR THE PRODUCTION AND THE USE
THEREOF

A1

(54) Bezeichnung: FEUCHTIGKEITSHÄRTENDE SCHMELZKLEBSTOFFE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG
UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to moisture-hardening hot-melt adhesives for instantaneously processing bonded substrates containing reaction products obtainable by the reaction of bifunctional- and/or multifunctional (poly-)isocyanates with hydroxyl polyesters based on polyols and dicarboxylic acids. According to said invention, the dicarboxylic acid is embodied in the form of a linear aliphatic dicarboxylic acid containing from 13 to 22 methylene groups.

WO 2005/090428 A1

(57) Zusammenfassung: Es werden feuchtigkeitsvernetzende Schmelzklebstoffe für die sofortige Weiterverarbeitung der verklebten Substrate beschrieben, die Umsetzungsprodukte von di- und/oder multifunktionellen (Poly-)Isocyanaten mit Hydroxylpolyestern aus Polyolen und Dicarbonsäuren enthalten, wobei als Dicarbonsäure eine lineare aliphatische Dicarbonsäure mit 13 bis 22 Methylengruppen eingesetzt wird.

Feuchtigkeitshärtende Schmelzklebstoffe, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Polyester aus langkettigen, linearen 5 Dicarbonsäuren mit 13 - 22 Methylengruppen und beliebigen Polyolen. Die Erfindung beschreibt ebenso die Herstellung von reaktiven Schmelzklebstoffen mit den erfindungsgemäßen Polyestern und deren Verwendung zum Fugen, Dichten und Beschichten.

Zur Verbesserung des Scherstandvermögens von Schmelzklebstoffen bei erhöhter Temperatur 10 setzt man reaktive Klebstoffsysteme ein, die entweder durch Energiezufuhr vernetzt werden oder mittels Feuchtigkeit zum unschmelzbaren Klebstoff aushärten.

Für viele Anwendungen ist ein rasches Abbinden der verwendeten reaktiven Schmelzklebstoffe 15 nach ihrer Applikation erforderlich, um eine sofortige weitere Verarbeitung zu ermöglichen. Dies stellt bei bisher bekannten feuchtigkeitshärtenden Schmelzklebstoffen ein Problem dar.

So bei feuchtigkeitshärtenden Schmelzklebstoffen aus der Klasse der isocyanatfunktionellen Polymere z. B. gemäß DE 24 01 320 A, EP 0 107 097 A und EP 0 125 009 A. Dort dienen überwiegend Polyester aus Adipinsäure, Butandiol-1,4 und Hexandiol-1,6 als Kettenrückgrat. Eine Verkürzung der Abbindezeit kann durch Zusatz von Harzen und thermoplastischen Polymeren erreicht werden. Zu diesem Zweck beschreibt die EP 0 232 055 A die Kombination von flüssigen Isocyanat-Präpolymeren mit Ethylen/Vinylacetatcopolymeren oder Methylstyrol-20 harzen, die EP 0 107 097 A mit thermoplastischen Polyurethanen oder Kondensationsharzen und die EP 0 246 473 A mit Acrylatoligomeren. Hierbei führen die thermoplastischen Anteile zu einer Verringerung des Wärmescherstandvermögens solcher Schmelzklebstoffe nach der 25 Vernetzung durch Luftfeuchtigkeit.

Zwar haben Schmelzklebstoffe nach EP 0 248 658 A, welche Polyester mit mehr als 50 % aromatischer Dicarbonsäure anstelle von aliphatischer Dicarbonsäure enthalten, eine verbesserte 30 Abbindegeschwindigkeit. Solche Produkte besitzen jedoch den Nachteil einer zu hohen Schmelzviskosität, was Probleme bei der Herstellung der Präpolymeren und bei der Verarbeitung der Schmelzklebstoffe mit sich bringt. In der bevorzugten Ausführungsform

werden die freien Isocyanatgruppen mit einem Blockierungsmittel, beispielsweise Caprolacton versehen, um die Lagerstabilität des Schmelzklebers zu verbessern. Zur Deblockierung sind allerdings im Vergleich zu nicht blockierten Polyisocyanaten wesentlich höhere Applikationstemperaturen erforderlich, was die Anfangsfestigkeiten dieser Schmelzkleber 5 ungünstig beeinflusst.

Die EP 0 340 906 beschreibt schnell abbindende Polyurethansklebstoffe, die aus einer Mischung von mindestens zwei amorphen Präpolymeren bestehen, die durch unterschiedliche Glasübergangstemperaturen charakterisiert sind. Das erste Polyurethanpräpolymer hat eine 10 Glasübergangstemperatur oberhalb Raumtemperatur und das zweite Polyurethanpräpolymer hat eine Glasübergangstemperatur unterhalb Raumtemperatur. Das Präpolymere mit der höheren Glasübergangstemperatur besteht bevorzugt aus einem Polyesterdiol und einem Polyisocyanat. Das Polyesterdiol kann ein Copolymer aus aromatischen Säuren (wie Isophthalsäure oder Terephthalsäure) und/oder aliphatischen Säuren (wie Adipinsäure, Azelainsäure oder 15 Sebazinsäure) und niedrigmolekularen Diolen (wie Ethylenglycol, Butandiol, Hexandiol) sein. Das Präpolymer mit der niedrigen Glasübergangstemperatur besteht aus einem linearen oder schwach verzweigten Polyester, einem Polyether oder einem anderen OH-terminierten Polymer und Polyisocyanat. Auch spezielle Polyester wie Polycaprolactone oder Polycarbonate können eingesetzt werden. Kristalline Polyester aus längerkettigen Dicarbonsäuren werden nicht 20 genannt. Die Viskosität der Polyurethansklebstoffe liegt bei 130°C in einem Bereich von mindestens 30 bis 90 Pa.s.

WO 99/28363 beschreibt einen lösungsmittelfreien feuchtigkeitshärtenden Polyurethansklebstoff, der bei Raumtemperatur fest ist, bestehend aus einem Reaktionsprodukt aus einem 25 Polyisocyanat und einem niedrigmolekularen Polymer aus ethylenisch ungesättigten Monomeren, wobei das Polymer aktive Wasserstoffatome trägt, sowie mindestens einem Polyurethanpräpolymeren mit freien Isocyanatgruppen, hergestellt aus mindestens einem Polyol und einem Polyisocyanat. Das Polyol kann ein Polyetherdiol, Polyethertriole, Polyesterpolyol, aromatisches Polyol oder Mischungen daraus sein.

30

Unter dem Polyesterdiol wird ein Polyester verstanden, der mehr als eine OH- Gruppe, bevorzugt zwei endständige OH-Gruppen hat. Der Polyester wird entweder aus aliphatischen

Hydroxycarbonsäuren oder aus aliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen und Diolen mit 4 bis 8 C-Atomen nach den bekannten Verfahren hergestellt. Von Bedeutung sind Copolyester aus

1. Adipinsäure, Isophthalsäure und Butandiol
- 5 2. Adipinsäure, Isophthalsäure und Hexandiol
3. Adipinsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Ethylenglykol, Neopentylglykol, und 3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl-3-hydroxy-2,2-dimethylpropanoat und
4. Adipinsäure, Phthalsäure, Neopentylglykol und Ethylenglykol.

10 Das Polyesterpolyol ist bevorzugt amorph, kann aber auch schwach kristallin sein. Bevorzugt wird eine Mischung aus einem amorphen und einem teilkristallinen Polyester eingesetzt. Die Kristallinität darf sich dabei nur so schwach entwickeln, dass der fertige Klebstoff nicht opak wird. Der Schmelzpunkt des teilkristallinen Polyesters ist im Bereich von 40 bis 70 °C, bevorzugt im Bereich von 45 bis 65 °C. Als bevorzugtes, teilkristallines Polyesterglykol wird 15 Butandioladipat mit einem Molekulargewicht von 3500 und einem Schmelzpunkt von 50 °C eingesetzt.

US 6,221,978 beschreibt einen feuchtigkeitshärtbaren Polyurethanklebstoff, der aus einem Epoxidharz und einem Polyurethanpräpolymeren besteht. Das Polyurethanpräpolymer ist ein 20 Reaktionsprodukt eines Polyols und eines Polyisocyanats. Das Polyol ist ein Reaktionsprodukt aus aromatischen Disäuren, optional Comonomerdisäuren und Diolen. Als Comonomersäuren werden genannt Dodecandisäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Octadecandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Dimerfettsäuren und Fumarsäure. In einer besonderen Ausführungsform ist die aromatische Disäure Isophthalsäure 25 und die Comonomersäure ist Adipinsäure. Von entscheidender Bedeutung ist, dass die aromatische Disäure frei von Phthalsäure ist.

In einer Ausführungsform enthält der Klebstoff zusätzlich kristalline Polyesterpolyole. Das kristalline Polyesterpolyol besteht aus einem Reaktionsprodukt eines aliphatischen Diols mit 2 bis 10 Methylengruppen und einer aliphatischen Disäure mit 2 bis 10 Methylengruppen. In einer besonderen Ausführungsform besteht das kristalline Polyesterpolyol aus Hexandiol und Dodecandisäure.

Der Klebstoff wird für die Verklebung von schwierig zu verklebenden Substraten mit niedriger Oberflächenenergie eingesetzt. Ein schnelles Abbindeverhalten der beschriebenen Schmelzklebstoffe wird nicht gezeigt.

5 In der DE 38 27 224 A sind feuchtigkeitshärtende isocyanatfunktionelle Schmelzklebstoffe mit besonders hoher Abbindegeschwindigkeit beschrieben. Erfindungswesentlich ist dabei die Verwendung von Polyestern, deren Rückgrat bevorzugt rein aliphatisch ist und die mindestens 12 bis zu maximal 26 Methylengruppen in der Repetiereinheit aus Diol und Dicarbonsäuren enthalten, wobei Dicarbonsäuren mit 8 – 12 Methylengruppen verwendet werden. Besonders 10 bevorzugt sind Dicarbonsäuren mit 10 Methylengruppen. Optional können die aliphatischen Dicarbonsäuren bis zu 80 mol-% durch aromatische Dicarbonsäuren ersetzt sein.

Zur Erreichung einer hohen Abbindegeschwindigkeit ist ein Anteil der erfindungswesentlichen Polyester von mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 75% Gew.-% in der Mischung 15 erforderlich.

Zwar stellt diese Erfindung schon eine technische Verbesserung dar, eine weitere Steigerung der Abbindegeschwindigkeit für eine effektivere Verarbeitung ist jedoch wünschenswert.

20 Es bestand daher die Aufgabe zur Entwicklung feuchtigkeitsvernetzender Schmelzklebstoffe, die eine weiter erhöhte Abbindegeschwindigkeit gewährleisten. Die Aufgabe wurde durch Bereitstellung eines Schmelzklebstoffes gemäß den Ansprüchen gelöst. Kurze Abbindezeiten von im vorliegenden Fall lösungsmittelfreien reaktiven Schmelzklebstoffen ermöglichen dann bei deren serienmäßiger Verarbeitung höhere Taktgeschwindigkeiten.

25

Gegenstand der Erfindung sind Schmelzklebstoffe sowie ein Verfahren zu deren Herstellung, enthaltend Umsetzungsprodukte von di- und/oder multifunktionellen (Poly-)Isocyanaten mit Hydroxylpolyestern auf Basis von linearen aliphatischen Dicarbonsäuren mit 13 – 22 Methylengruppen und beliebigen Polyolen in einem OH : NCO-Verhältnis von 1 : 1.2 bis 1 : 3.0, vorzugsweise von 1 : 1.5 bis 1 : 2.5. Die erfindungsgemäßen Hydroxylpolyester besitzen mehr als eine OH-Gruppe, und sie sind ganz besonders bevorzugt difunktionell. Hydroxylpolyester im Sinne der Erfindung haben OH-Zahlen von 5 – 150, vorzugsweise von 10 – 50 sowie

Säurezahlen von unter 10, bevorzugt unter 5 und besonders bevorzugt unter 2. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der erfindungsgemäßen Polyester beträgt 700 – 22000 g/mol, vorzugsweise 2000 – 10000 g/mol.

5 Überraschenderweise wurde gefunden, dass mit Hydroxylpolyestern, welche säureseitig lineare aliphatischen Dicarbonsäuren mit 13 - 22 Methylengruppen enthalten, die Abbindezeit verkürzt und die Anfangsfestigkeit erhöht werden kann.

In besonderen Ausführungsformen werden Octadecanidisäure und/oder Hexadecanidisäure 10 eingesetzt.

Der Schmelzpunkt der erfindungsgemäßen Hydroxylpolyester liegt im Bereich von 30 °C – 125 °C, bevorzugt von 65 °C – 115 °C und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 70 °C – 110 °C.

15 Bei den Hydroxylpolyestern auf Basis der langkettigen Dicarbonsäuren mit 13 - 22 Methylengruppen können diese teilweise durch aliphatische und/oder cycloaliphatische Poly-, bevorzugt Dicarbonsäuren mit kürzeren Kohlenstoffketten ersetzt sein. Außerdem eignen sich Dimerfettsäuren zum Ersatz der erfindungsgemäßen langkettigen Dicarbonsäuren. Säureseitig 20 sind 5 - 100 mol-% der erfindungsgemäßen langkettigen Dicarbonsäuren enthalten, bevorzugt 20 – 100 mol-% und ganz besonders bevorzugt 50 - 100 mol-%.

Beispiele für aliphatische Polycarbonsäuren mit kürzeren Ketten sind Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und Dodecanidisäure. Beispiele für 25 cycloaliphatische Dicarbonsäuren sind die Isomeren der Cyclohexandicarbonsäure. Gegebenenfalls können an Stelle der freien Säuren auch ihre veresterbaren Derivate wie z. B. entsprechende Niedrigalkylester oder cyclische Anhydride eingesetzt werden.

In weiteren Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Hydroxylpolyester können die 30 langkettigen Dicarbonsäuren mit 13 - 22 Methylengruppen zusätzlich zu den kurzkettigen aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polycarbonsäuren und/oder Dimerfettsäuren oder anstelle davon aromatische Polycarbonsäuren, bevorzugt Dicarbonsäuren enthalten, wobei die

Polyester säureseitig 5 - 100 mol-% der erfindungsgemäßen langkettigen Dicarbonsäuren enthalten, bevorzugt 20 – 100 mol-% und ganz besonders bevorzugt 50 - 100 mol-%.

Beispiele für aromatische Polycarbonsäuren sind Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, 5 Naphthalindicarbonsäure, Trimellitsäure und Pyromellitsäure. An Stelle der freien Polycarbonsäuren können auch ihre veresterbaren Derivate wie z. B. entsprechende Niedrigalkylester oder cyclische Anhydride eingesetzt werden.

Enthalten die erfindungsgemäßen Hydroxylpolyester von aromatischen Polycarbonsäuren 10 stammende Bausteine, liegt ihr Schmelzpunkt im Bereich von 30 °C – 140 °C, bevorzugt von 65 °C – 135 °C und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 70 °C – 130 °C.

Die Art der für die erfindungsgemäßen Hydroxylpolyester eingesetzten Polyole ist an sich 15 beliebig. So können aliphatische und/oder cycloaliphatische und/oder aromatische Polyole enthalten sein. Unter Polyolen sind Verbindungen zu verstehen, die bevorzugt mehr als eine und besonders bevorzugt zwei Hydroxylgruppen tragen; abweichend von der allgemeinen Definition sind in besonderen Ausführungsformen auch Monohydroxyverbindungen darunter zu verstehen.

Beispiele für Polyole sind Ethylenglykol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Butandiol-1,4, 20 Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Nonandiol-1,9, Dodecandiol-1,12, Neopentylglykol, Butylethylpropandiol-1,3, Methylpropandiol, Methylpentandiole, Cyclohexandimethanole, Trimethylolpropan, Pentaerythrol und Mischungen daraus.

Unter aromatischen Polyolen sind Umlsetzungsprodukte von aromatischen Polyhydroxy- 25 verbindungen wie z. B. Hydrochinon, Bisphenol A, Bisphenol F, Dihydroxynaphthalin etc. mit Epoxiden wie z. B. Ethylenoxid oder Propylenoxid zu verstehen. Als Polyole können auch Etherdiole, d. h. Oligomere bzw. Polymere, z. B. auf Basis Ethylenglykol, Propylenglykol oder Butandiol-1,4 enthalten sein. Besonders bevorzugt sind lineare aliphatische Glykole.

30 Neben Polyolen und Polycarbonsäuren können auch Lactone für die Synthese der Hydroxylpolyester verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen, aliphatischen Dicarbonsäuren mit 13 - 22 Methylengruppen enthaltenden Hydroxylpolyester werden mittels etablierter Techniken für Kondensationsreaktionen hergestellt. Hierzu werden beliebige Polyole und die erfindungsgemäße(n) Polycarbonsäure(n) oder ggf. dieselbe(n) im Gemisch mit anderen (cyclo-)aliphatischen und/oder aromatischen Polycarbonsäuren bzw. deren um- oder veresterbaren Derivaten eingesetzt, wobei das Äquivalentverhältnis von Hydroxylgruppen zu Carboxylgruppen 1.02 - 1.5, bevorzugt 1.05 - 1.3 beträgt. Die (Poly-)Kondensation erfolgt bei Temperaturen von 150 °C - 270 °C innerhalb von 3 - 30 h, wobei nach Abspaltung des Großteils der theoretisch berechneten Wassermenge mit Vakuum gearbeitet werden kann. Wahlweise kann auch unter 5 Zusatz von Katalysatoren zur Beschleunigung der (Poly-)Kondensationsreaktion und/oder Schleppmitteln zur Abtrennung des Reaktionswassers gearbeitet werden. Typische Katalysatoren sind Organotitan- oder -zinnverbindungen, wie z. B. Tetrabutyltitannat oder Dibutylzinnoxid. Die Katalysatoren können wahlweise am Beginn der Reaktion mit den anderen Ausgangsstoffen oder erst später während der Reaktion chargiert werden. Als Schleppmittel 10 können z. B. Toluol oder diverse SolventNaphta® Qualitäten dienen. Wahlweise können die Hydroxylpolyester ohne oder mit Fahrhilfsmitteln oder Additiven wie z. B. Antioxidantien 15 ausgestattet werden.

Die Polyisocyanate können di- und/oder multifunktionelle, aromatische, aliphatische oder/und 20 cycloaliphatische Isocyanate sein. Aromatische Polyisocyanate sind besonders bevorzugt. Beispiele für Polyisocyanate sind 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Toluoldiisocyanat-Isomere, Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat und Mischungen daraus.

25 In den Schmelzklebstoffen beträgt der Anteil der erfindungsgemäßen Hydroxylpolyester 1 - 99 Gew.-%, bevorzugt 1 - 49 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 - 35 Gew.-%.

In bevorzugten Ausführungsformen sind in den Schmelzklebstoffen neben den erfindungsgemäßen Hydroxylpolyestern auch andere Polyole vorhanden, unter denen Polyesterpolyole, 30 Polyetherpolyole und beliebige hydroxylfunktionelle Komponenten zu verstehen sind.

Die beigemischten Polyesterpolyole können flüssige und/oder feste, amorphe und/oder

(teil-)kristalline Polyester beliebiger Struktur mit Molekulargewichten M_n zwischen 1000 g/mol und 30000 g/mol, bevorzugt zwischen 2000 g/mol und 10000 g/mol (berechnet aus der Hydroxylzahl) sein, wobei lineare Polyesterpolyole bevorzugt verwendet werden. Die beigemischten Polyetherpolyole sind Polyetherdi- und -triole. Beispiele hierfür sind Homo- und 5 Copolymere aus Ethylenglykol, Propylenglykol und Butandiol-1,4. Das Molekulargewicht M_n der beigemischten Polyetherpolyole sollte in einem Bereich von 200 g/mol bis 10000 g/mol, bevorzugt zwischen 400 g/mol und 6000 g/mol sein.

Beispiele für beliebige hydroxyfunktionelle Komponenten sind funktionalisierte (H-acide), 10 thermoplastische Polyurethane (TPU) und/oder Polyacrylate und/oder Ethylen-Vinylacetat-copolymere (EVA).

Die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe können bis zu 50 Gew. % an weiteren Zusätzen enthalten. Diese Zusätze können sein: nichtfunktionalisierte Polymere, z. B. thermoplastische 15 Polyurethane (TPU) und/oder Polyacrylate und/oder Ethylen-Vinylacetatcopolymere (EVA); Pigmente bzw. Füllstoffe, z. B. Talkum, Siliciumdioxid, Titandioxid, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Ruß oder farbige Pigmente; Tackifier, wie z. B. Kolophoniumharze, Kohlenwasserstoffharze, Phenolharze; sowie Alterungsschutz- und Hilfsmittel.

20 Wie aus den folgenden Beispielen und entsprechenden Vergleichsbeispielen nach dem Stand der Technik ersichtlich wird, bewirkt der Einsatz der erfindungsgemäßen Polyester in Schmelzklebstoffen eine drastische Verkürzung der Abbindezeiten, gezeigt anhand der unten beschriebenen Prüfmethode.

25

Beispiele

Nachfolgend ist die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen 30 beschrieben. Die Erfindung beschränkt sich jedoch nicht ausschließlich auf diese Beispiele.

Herstellung der erfindungsgemäßen Hydroxylpolyester**Beispiel a**

Octadecandisäure-1,18 (314 g, 1.0 mol) und Hexandiol-1,6 (132 g, 1.1 mol) werden in einem 1 l-Kolben mit Destillationsaufsatz im Stickstoffstrom aufgeschmolzen. Bei Erreichen einer Temperatur von 160 °C beginnt Wasser abzudestillieren. Innerhalb von einer Stunde wird die Temperatur sukzessive auf 240 °C erhöht. Nach einer weiteren Stunde bei dieser Temperatur verlangsamt sich die Wasserabspaltung. Es werden 50 mg Titan-tetrabutoxid eingerührt und im Vakuum weiter gearbeitet, welches im Verlauf der Reaktion so angepasst wird, dass immer noch Destillat anfällt. Nach Erreichen des gewünschten Hydroxyl- und Säurezahlbereiches wird abgestellt. Die Hydroxylzahl, die Säurezahl und der Schmelzpunkt wurden gemäß der Angaben zu Tabelle 1 bestimmt und belaufen sich auf 30 mg KOH/g, 1 mg KOH/g und 82 °C.

Die Synthesen der Hydroxylpolyester in den Beispielen b – j und den Vergleichsbeispielen Va – Vc erfolgen in vergleichbarer Weise zu Beispiel a, wobei die in Tabelle 1 angegebenen Dicarbonsäuren und Diole eingesetzt wurden. Im Falle von Beispiel k wird ein Umesterungsschritt von Dimethylterephthalat mit dem Diol gemäß etablierter Technik vorgeschaltet und dann analog Beispiel a weiter verfahren.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Basispolyester (in mol-%) und deren Eigenschaften

Beispiel	Polyesterzusammensetzung										Polyestereigenschaften		
	Säurekomponente					Alkoholkomponente							
	DMT	AD	DDS	HDDS	ODDS	EG	BD	HD	NPG	OHZ	SZ	Smp	
A					100			100		30	1	82	
B					100	100				28	0,5	95	
c					100		100			28	3	84	
d		20			80			100		29	2	78	
e					100	10		90		28	1	81	
f					100	20		80		30	0,5	80	
g					100			30	70	31	1	34/ 49	
h		40			60			100		34	2	71	
i				100				100		30	1	80	
j				100		100				32	1,5	92	
k	40				60			100		31	1	65/ 72	
Vergleichsbeispiele													
Va			100					100		29	1	70	
Vb			100			100				29	1	85	
Vc			100					30	70	30	0,5	15/ 23	

DMT = Dimethylterephthalat

EG = Ethylenglykol

AD = Adipinsäure

BD = Butandiol-1,4

5 DDS = Dodecandisäure

HD = Hexandiol-1,6

HDDS = Hexadecandisäure

NPG = Neopentylglykol

ODDS = Octadecandisäure

OHZ = Hydroxylzahl, Angabe in mg KOH/g, gemessen nach DIN 53240-2

10 SZ = Säurezahl, Angabe in mg KOH/g, gemessen nach DIN EN ISO 2114

Smp = Schmelzpunkt, Angabe in °C, DSC-Methode, 2. Aufheizung. Bei Angabe von mehreren Werten liegen entsprechend viele Schmelzpunkte vor.

Herstellung und Charakterisierung der feuchtigkeitshärtenden Schmelzklebstoffe

Die in den nachfolgenden Beispielen beschriebenen, feuchtigkeitshärtenden Schmelzklebstoffe (RHM) wurden anhand ihrer Schmelzeviskosität bei 130 °C (Brookfield Thermosel, Spindel Nr.

5 27), ihres Erweichungspunktes (Ring + Kugel) nach DIN ISO 46 und ihrer Abbindezeit charakterisiert.

Abbindezeit

Unter der Abbindezeit versteht man die Zeit, die benötigt wird, bis zwei in T-Form verklebte

10 Buchenholzsubstrate (120 mm lang, 20 mm breit, 5 mm dick) eine Festigkeit erreichen, bei der sie nicht mehr durch Belastung mit einem Gewicht von 2 kg getrennt werden können. Die verklebte Fläche beträgt 400 mm².

Zur Herstellung der Verklebung wird der 130 °C heiße Klebstoff auf die zu verklebende Fläche des ersten Substrates mit einem vorgewärmten Metallspatel dünn aufgetragen und sofort mit 15 dem Gegensubstrat in Form eines "T" verklebt. Der lange Schenkel des "T" wird dann in Abhängigkeit von der Zeit mit einem 2 kg Gewicht belastet.

Für die Zeitabstände zwischen Verklebung und Belastung betragen die Intervalle 5 Sekunden bei einer Abbindezeit kleiner zwei Minuten, 30 Sekunden bei einer Abbindezeit größer zwei und 20 kleiner zehn Minuten.

Als Abbindezeit wird der Zeitpunkt des Einhängens des Gewichts angegeben, dessen Belastung die Verklebung mindestens eine halbe Stunde standgehalten hat. Die Angabe erfolgt in Sekunden (s).

25

Beispiel RHM-Nr.1

In einem 500 ml Planschliffkolben werden 300 g des Hydroxylpolyesters g aufgeschmolzen und bei 130 °C im Vakuum getrocknet. Danach wird 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) in einem molaren OH/NCO-Verhältnis von 1/2,2 zugegeben und zügig homogenisiert. Zur 30 vollständigen Umsetzung der Reaktionspartner wird 45 Minuten bei 130 °C unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Anschließend wird der feuchtigkeitshärtende Schmelzklebstoff

abgefüllt. Der resultierende Schmelzklebstoff besitzt eine Schmelzviskosität (130 °C) von 5 Pa.s. Die Abbindezeit beträgt 5 Sekunden und der Erweichungspunkt (Ring und Kugel) liegt bei 53 °C

5 **Vergleichsbeispiel RHM-Nr.2**

Die Durchführung erfolgt analog Beispiel RHM-Nr.1, wobei Hydroxylpolyester g durch Hydroxylpolyester Vc ersetzt ist. Der resultierende Schmelzklebstoff besitzt eine Schmelzviskosität (130 °C) von 6 Pa.s. Die Abbindezeit ist größer 1800 Sekunden und der Erweichungspunkt (Ring und Kugel) liegt bei 31 °C.

10

Der Vergleich der beiden vorhergehenden Beispiele zeigt die drastische Verkürzung der Abbindezeit bei Einsatz der erfindungsgemäßen Polyester.

Beispiel RHM-Nr.3

In einem 500 ml Planschliffkolben werden 45,5 Gewichtsteile DYNACOLL 7130, 45,5 Gewichtsteile DYNACOLL 7230 und 9 Gewichtsteile des Hydroxylpolyesters a aufgeschmolzen und bei 130 °C im Vakuum getrocknet. Danach wird 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) in einem molaren OH/NCO-Verhältnis von 1/2,2 zugegeben und zügig homogenisiert. Zur vollständigen Umsetzung der Reaktionspartner wird 45 Minuten bei 130 °C unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Anschließend wird der feuchtigkeitshärtende Schmelzklebstoff abgefüllt. Der resultierende Schmelzklebstoff besitzt eine Schmelzviskosität (130 °C) von 18 Pa.s. Die Abbindezeit beträgt 50 Sekunden und der Erweichungspunkt (Ring und Kugel) liegt bei 67 °C.

Vergleichsbeispiel RHM-Nr.4

25 Die Durchführung erfolgt analog Beispiel RHM-Nr.1, wobei Hydroxylpolyester a durch Hydroxylpolyester V_a ersetzt ist. Der resultierende Schmelzklebstoff besitzt eine Schmelzviskosität (130 °C) von 14 Pa.s. Die Abbindezeit beträgt >1800 Sekunden und der Erweichungspunkt (Ring und Kugel) liegt bei 66 °C.

30 Der Vergleich der beiden vorhergehenden Beispiele zeigt die drastische Verkürzung der Abbindezeit bei Einsatz der erfindungsgemäßen Polyester.

RHM-Nr. 5 - 23

Die Durchführung erfolgt analog Beispiel RHM-Nr. 3 gemäß der in Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzungen.

Tabelle 2: Eigenschaften von feuchtigkeitshärtenden Schmelzklebstoffen auf Basis von Gemischen aus Polyolen und 4,4'-MDI (OH:NCO-Verhältnis 1: 2,2)

RHM-Nr.	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Zusammensetzung																			
DYNACOLL 7130	41,5	41,5	38,5	38,5	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5	38,5	38,5	58	58	41,5	41,5	41,5	41,5
DYNACOLL 7230	41,5	41,5	38,5	38,5	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5	38,5	38,5	25	25	41,5	41,5	41,5	41,5
DYNACOLL 7250																			
PPG 1000	17		23			17								25					
Hydroxypolyester a																			
Hydroxypolyester b																			
Hydroxypolyester c																			
Hydroxypolyester d																			
Hydroxypolyester e																			
Hydroxypolyester f																			
Hydroxypolyester g																			
Hydroxypolyester h																			
Hydroxypolyester i																			
Hydroxypolyester j																			
Hydroxypolyester k																			
Hydroxypolyester Va	17																		
Hydroxypolyester Vb																			
Hydroxypolyester Vc																			
RHM-Eigenschaften																			
Viskosität (130 °C / Pa.s)	23	16	29	17	19	10	22	21	22	20	21	18	15	12	17	19	18	21	
Fp(R+K) (°C)	67	67	70	67	64	82	67	66	67	67	67	69	80	75	67	66	65	66	
Abbindezeit (s)	20	>1800	5	>600	5	1800	5	20	5	5	40	>1800	40	>1800	5	330	20	15	350

RHM-Nr. 6, 8, 10, 16 und 18 sind Vergleichsbeispiele

4,4'-MDI = 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat z. B. Desmodur 44 MC (Fa. Bayer), Suprasec 1306 (Fa. Huntsman), Isonate M124 (Fa. Dow)

DYNACOLL 7130 ist ein amorpher Polyester aus C₂-, C₅- und C₁₀-Diolen, Adipinsäure, 5 Terephthalsäure und Isophthalsäure der Fa. Degussa mit einer Glasübergangstemperatur Tg = 30 °C und Hydroxylzahl 35 mg KOH/g.

DYNACOLL 7230 ist ein flüssiger Polyester aus C₂-, C₅- und C₆-Diolen, Adipinsäure Terephthalsäure und Isophthalsäure der Fa. Degussa mit Tg = - 30 °C und Hydroxylzahl 30 mg 10 KOH/g.

DYNACOLL 7250 ist ein flüssiger Polyester aus C₂-, C₅- und C₆-Diolen, Adipinsäure der Fa. Degussa mit Tg = - 50 °C und Hydroxylzahl 20 mg KOH/g.

15 PPG 1000 ist ein Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von ca. 1000 g/mol

Beispiel RHM Nr. 24

Ein feuchtigkeitshärtender Schmelzklebstoff aus folgenden Komponenten wird analog RHM-Nr.3 hergestellt: Angabe in Gewichtsteilen

20 44,2 Polypropylenglykol, Molekulargewicht 2000, OH-Zahl 56

17,7 Hydroxylpolyester a

24,5 Elvacite 2901 (OH-Gruppenhaltiges Polyacrylat der Fa. Lucite, OH-Zahl 6 mg KOH/g)

10,2 Mondur ML (2,4/ 4,4'- MDI von Fa. Bayer)

25 Die Viskosität bei 130 °C beträgt 26 Pas. Der Erweichungspunkt liegt bei 89°C. Die Abbindezeit beträgt 10 Sekunden.

Vergleichsbeispiel RHM- Nr. 25

Die Durchführung erfolgt analog RHM 24. Angabe in Gewichtsteilen

30 44,2 Polypropylenglykol, Molekulargewicht 2000, OH-Zahl 56

17,7 Hexandioladipat, Molekulargewicht ca. 3500

24,5 Elvacite 2901 (OH-Gruppenhaltiges Polyacrylat der Fa. Lucite, OH-Zahl 6 mg KOH/g)

10,2 Mondur ML (2,4/ 4,4'- MDI von Fa. Bayer)

Die Viskosität bei 130 °C beträgt 16 Pas. Der Erweichungspunkt liegt bei 64 °C. Die Abbindezeit beträgt 200 Sekunden.

5

Die Beispiele zeigen, dass Hydroxylpolyester auf Basis langkettiger Dicarbonsäuren mit 13 - 22 Methylengruppen die Abbindezeit der Schmelzklebstoffe drastisch verkürzen, wobei schon weniger als 50 Gew.-% der erfindungsgemäßen Polyester in der Mischung ausreichen, um den Effekt zu erzielen.

10

Die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe eignen sich bevorzugt für solche Anwendungen, in denen die miteinander verbundenen Substrate einer sofortigen Weiterverarbeitung ohne zusätzliche mechanische oder andere Fixierung zugeführt werden sollen. Diese Eignung beruht auf dem schnellen Aufbau einer ausreichenden Anfangsfestigkeit beim Abkühlen der 15 Verklebung, noch vor der Aushärtung durch Feuchtigkeitsvernetzung der Isocyanatgruppen. Beispiele für solche Anwendungen finden sich in der holzverarbeitenden Industrie, Automobilindustrie, Bauindustrie, Schuhindustrie, Textilindustrie.

Patentansprüche:

1. Feuchtigkeitsvernetzende Schmelzklebstoffe für die sofortige Weiterverarbeitung der verklebten Substrate, enthaltend Umsetzungsprodukte von di- und/oder multifunktionellen (Poly-)Isocyanaten mit Hydroxylpolyestern aus Polyolen und Dicarbonsäuren oder deren für Kondensationsreaktionen geeignete Derivate,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass als Dicarbonsäure mindestens eine lineare aliphatische Dicarbonsäure mit 13 bis 22 Methylengruppen eingesetzt wird.
- 10 2. Feuchtigkeitsvernetzende Schmelzklebstoffe nach Anspruch 1, enthaltend 1 – 99 % Gew.-% der Polyester.
- 15 3. Feuchtigkeitsvernetzende Schmelzklebstoffe nach Anspruch 1, enthaltend 1 – 49 % Gew.-% der Polyester.
4. Feuchtigkeitsvernetzende Schmelzklebstoffe nach Anspruch 1, enthaltend 1 – 35 % Gew.-% der Polyester.
- 20 5. Feuchtigkeitsvernetzende Schmelzklebstoffe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass als Dicarbonsäure Octadecandisäure eingesetzt wird.
- 25 6. Feuchtigkeitsvernetzende Schmelzklebstoffe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass als Dicarbonsäure Hexadecandisäure eingesetzt wird.
7. Feuchtigkeitsvernetzende Schmelzklebstoffe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
30 dass die Hydroxylpolyester einen Schmelzpunkt von 30 °C – 125 °C besitzen.

8. Feuchtigkeitsvernetzende Schmelzklebstoffe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass die Hydroxylpolyester einen Schmelzpunkt 65 °C – 115 °C besitzen.
- 5 9. Feuchtigkeitsvernetzende Schmelzklebstoffe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass die Hydroxylpolyester einen Schmelzpunkt von 70 °C – 110 °C besitzen.
10. Feuchtigkeitsvernetzende Schmelzklebstoffe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass bis zu 95 mol-% der linearen aliphatischen Dicarbonsäure mit 13 bis 22 Methylengruppen durch Dicarbonsäuren mit kürzeren Kohlenstoffketten ersetzt sind.
- 15 11. Feuchtigkeitsvernetzende Schmelzklebstoffe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass bis zu 80 mol-% der linearen aliphatischen Dicarbonsäure mit 13 bis 22 Methylengruppen durch Dicarbonsäuren mit kürzeren Kohlenstoffketten ersetzt sind.
- 20 12. Feuchtigkeitsvernetzende Schmelzklebstoffe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass bis zu 50 mol-% der linearen aliphatischen Dicarbonsäure mit 13 bis 22 Methylengruppen durch Dicarbonsäuren mit kürzeren Kohlenstoffketten ersetzt sind.
- 25 13. Feuchtigkeitsvernetzende Schmelzklebstoffe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass bis zu 95 mol-% der linearen aliphatischen Dicarbonsäure mit 13 bis 22 Methylengruppen durch aromatische Dicarbonsäuren ersetzt sind.
- 30 14. Feuchtigkeitsvernetzende Schmelzklebstoffe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass bis zu 80 mol-% der linearen aliphatischen Dicarbonsäure mit 13 bis 22 Methylengruppen durch aromatische Dicarbonsäuren ersetzt sind.

15. Feuchtigkeitsvernetzende Schmelzklebstoffe nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass bis zu 50 mol-% der linearen aliphatischen Dicarbonsäure mit 13 bis 22
Methylengruppen durch aroamtische Dicarbonsäuren ersetzt sind.

5

16. Feuchtigkeitsvernetzende Schmelzklebstoffe nach einem der vohergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Hydroxylpolyester einen Schmelzpunkt von 30°C – 140 °C besitzen, sofern sie
aromatische Dicarbonsäuren als Comonomere enthalten.

10

17. Verfahren zur Herstellung von feuchtigkeitsvernetzenden Schmelzklebstoffen für die
sofortige Weiterverarbeitung der verklebten Substrate, enthaltend Umsetzungsprodukte von
di- und/oder multifunktionellen (Poly-)Isocyanaten mit Hydroxylpolyestern aus Polyolen
und Dicarbonsäuren oder deren für Kondensationsreaktionen geeignete Derivate,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Dicarbonsäure eine lineare aliphatische Dicarbonsäure mit 13 bis 22
Methylengruppen eingesetzt wird.

15

18. Verfahren zur Herstellung von feuchtigkeitsvernetzenden Schmelzklebstoffen nach einem
der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Dicarbonsäure Octadecandisäure eingesetzt wird.

20

19. Verfahren zur Herstellung von feuchtigkeitsvernetzenden Schmelzklebstoffen nach einem
der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Dicarbonsäure Hexadecandisäure eingesetzt wird.

25

20. Verfahren zur Herstellung von feuchtigkeitsvernetzenden Schmelzklebstoffen nach einem
der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

30

dass die Hydroxylpolyester einen Schmelzpunkt von 30 °C – 125 °C besitzen.

21. Verfahren zur Herstellung von feuchtigkeitsvernetzenden Schmelzklebstoffen nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass die Hydroxylpolyester einen Schmelzpunkt von 65 °C – 115 °C besitzen.

22. Verfahren zur Herstellung von feuchtigkeitsvernetzenden Schmelzklebstoffen nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass die Hydroxylpolyester einen Schmelzpunkt von 70 °C – 110 °C besitzen.

23. Verfahren zur Herstellung von feuchtigkeitsvernetzenden Schmelzklebstoffen nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass bis zu 95 mol-% der linearen aliphatischen Dicarbonsäure mit 13 bis 22 Methylengruppen durch Dicarbonsäuren mit kürzeren Kohlenstoffketten ersetzt sind.

24. Verfahren zur Herstellung von feuchtigkeitsvernetzenden Schmelzklebstoffen nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass bis zu 80 mol-% der linearen aliphatischen Dicarbonsäure mit 13 bis 22 Methylengruppen durch Dicarbonsäuren mit kürzeren Kohlenstoffketten ersetzt sind.

25. Verfahren zur Herstellung von feuchtigkeitsvernetzenden Schmelzklebstoffen nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass bis zu 50 mol-% der linearen aliphatischen Dicarbonsäure mit 13 bis 22 Methylengruppen durch Dicarbonsäuren mit kürzeren Kohlenstoffketten ersetzt sind.

30 26. Verfahren zur Herstellung von feuchtigkeitsvernetzenden Schmelzklebstoffen nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

dass bis zu 95 mol-% der linearen aliphatischen Dicarbonsäure mit 13 bis 22 Methylengruppen durch aromatische Dicarbonsäuren ersetzt sind.

27. Verfahren zur Herstellung von feuchtigkeitsvernetzenden Schmelzklebstoffen nach einem
5 der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass bis zu 80 mol-% der linearen aliphatischen Dicarbonsäure mit 13 bis 22 Methylengruppen durch aromatische Dicarbonsäuren ersetzt sind.

10 28. Verfahren zur Herstellung von feuchtigkeitsvernetzenden Schmelzklebstoffen nach einem
der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass bis zu 50 mol-% der linearen aliphatischen Dicarbonsäure mit 13 bis 22 Methylengruppen durch aromatische Dicarbonsäuren ersetzt sind.

15 29. Verfahren zur Herstellung von feuchtigkeitsvernetzenden Schmelzklebstoffen nach einem
der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Hydroxylpolyester einen Schmelzpunkt von 30 °C – 140 °C besitzen, sofern sie
20 aromatische Dicarbonsäuren als Comonomere enthalten.

30. Verwendung von feuchtigkeitsvernetzenden Schmelzklebstoffen nach einem der vorherigen
Ansprüche für Anwendungen mit sofortiger Weiterverarbeitung der verklebten Substrate.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/053670

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/10 C08G18/42 C08G18/76 C09J175/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 38 27 224 A1 (HUELS AG, 4370 MARL, DE; HUELS AG, 45772 MARL, DE; DEGUSSA AG) 15 February 1990 (1990-02-15) claim 1; examples 3-6 -----	1-30
A	EP 0 448 825 A (BAYER AG) 2 October 1991 (1991-10-02) claim 1; examples 1-5 -----	1-30
A	EP 1 149 850 A (UBE INDUSTRIES, LTD) 31 October 2001 (2001-10-31) claim 1; examples 1-7 -----	1-30
A	DE 199 61 941 A1 (HENKEL KGAA) 5 July 2001 (2001-07-05) examples 13,14 -----	1-30
		-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- °A° document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- °E° earlier document but published on or after the international filing date
- °L° document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- °O° document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- °P° document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- °T° later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- °X° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- °Y° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- °&° document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
1 April 2005	12/04/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Lanz, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/053670

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 916 964 A (FROMWILLER ET AL) 29 June 1999 (1999-06-29) column 2, lines 59-64; example 1 -----	1-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/053670

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 3827224	A1	15-02-1990	AT CA DE EP ES JP JP US	100119 T 1337541 C 58906681 D1 0354527 A2 2049783 T3 2088686 A 2921570 B2 5019638 A		15-01-1994 07-11-1995 24-02-1994 14-02-1990 01-05-1994 28-03-1990 19-07-1999 28-05-1991
EP 0448825	A	02-10-1991	DE DE CA EP JP US	4009311 A1 4016717 A1 2038087 A1 0448825 A2 4222888 A 5407517 A		26-09-1991 28-11-1991 24-09-1991 02-10-1991 12-08-1992 18-04-1995
EP 1149850	A	31-10-2001	JP JP EP US	2002012656 A 2002188073 A 1149850 A1 2003018157 A1		15-01-2002 05-07-2002 31-10-2001 23-01-2003
DE 19961941	A1	05-07-2001	CA WO EP JP US	2395463 A1 0146330 A1 1250394 A1 2003524029 T 2003045636 A1		28-06-2001 28-06-2001 23-10-2002 12-08-2003 06-03-2003
US 5916964	A	29-06-1999	NONE			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/053670

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 7 C08G18/10 C08G18/42 C08G18/76 C09J175/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 38 27 224 A1 (HUELS AG, 4370 MARL, DE; HUELS AG, 45772 MARL, DE; DEGUSSA AG) 15. Februar 1990 (1990-02-15) Anspruch 1; Beispiele 3-6 -----	1-30
A	EP 0 448 825 A (BAYER AG) 2. Oktober 1991 (1991-10-02) Anspruch 1; Beispiele 1-5 -----	1-30
A	EP 1 149 850 A (UBE INDUSTRIES, LTD) 31. Oktober 2001 (2001-10-31) Anspruch 1; Beispiele 1-7 -----	1-30
A	DE 199 61 941 A1 (HENKEL KGAA) 5. Juli 2001 (2001-07-05) Beispiele 13,14 -----	1-30
		-/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- ^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 1. April 2005	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 12/04/2005
--	---

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Lanz, S
---	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/053670

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 916 964 A (FROMWILLER ET AL) 29. Juni 1999 (1999-06-29) Spalte 2, Zeilen 59-64; Beispiel 1 -----	1-30

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/053670

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3827224	A1	15-02-1990	AT CA DE EP ES JP JP US	100119 T 1337541 C 58906681 D1 0354527 A2 2049783 T3 2088686 A 2921570 B2 5019638 A	15-01-1994 07-11-1995 24-02-1994 14-02-1990 01-05-1994 28-03-1990 19-07-1999 28-05-1991
EP 0448825	A	02-10-1991	DE DE CA EP JP US	4009311 A1 4016717 A1 2038087 A1 0448825 A2 4222888 A 5407517 A	26-09-1991 28-11-1991 24-09-1991 02-10-1991 12-08-1992 18-04-1995
EP 1149850	A	31-10-2001	JP JP EP US	2002012656 A 2002188073 A 1149850 A1 2003018157 A1	15-01-2002 05-07-2002 31-10-2001 23-01-2003
DE 19961941	A1	05-07-2001	CA WO EP JP US	2395463 A1 0146330 A1 1250394 A1 2003524029 T 2003045636 A1	28-06-2001 28-06-2001 23-10-2002 12-08-2003 06-03-2003
US 5916964	A	29-06-1999		KEINE	